

## Определение синтетических красителей E102, E110, E124, E131 в йогурте методом твердофазной спектрофотометрии

**А.А. Дудкина<sup>1</sup>, Н.В. Саранчина<sup>1</sup>, Т.Н. Волгина<sup>1</sup>, Н.А. Гавриленко<sup>2</sup>,  
\*М.А. Гавриленко<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Томский политехнический университет, Российская Федерация, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

<sup>2</sup>Томский государственный университет, Российская Федерация, 634050, г. Томск, пр. Ленина 36

\*Адрес для переписки: Гавриленко Михаил Алексеевич, e-mail: dce@mail.ru

Поступила в редакцию 23 октября 2019г., после исправления – 13 декабря 2019 г.

Изучена твердофазная экстракция пищевых синтетических красителей тартразин E102, желтый «солнечный закат» E110, понсо 4R E124 и патентованный синий E131 из йогуртов и биокефиров в прозрачную полиметилметакрилатную матрицу в качестве твердого экстрагента. Аналитический сигнал формируется вследствие накопления красителя в объеме полимерной матрицы без нарушения прозрачности и соответствует длине волны максимума поглощения соответствующего красителя. Механизм сорбции основан на том, что в кислых средах карбонильные группы ПММ способны подвергаться протонизации, за счет этого поверхность оптода становится положительно заряженной. Таким образом, происходит сорбция R<sup>+</sup> формы красителя E131 и анионов азокрасителей положительно заряженной поверхностью ПММ. Показана эффективность предложенного подхода для идентификации и определения содержания двух пищевых синтетических красителей визуальным и спектрофотометрическим методом. Найдены оптимальные условия проведения анализа: pH < 3, продолжительность экстракции красителей в полимерную матрицу 20 минут, диапазон определяемых концентраций 0.2–40.0 мг/кг с пределом обнаружения 0.05 мг/кг, избыток подсластителей и консервантов не оказывает существенного влияния на результаты анализа. Приведены результаты определения перечисленных красителей, в том числе при их совместном присутствии в образцах биокефиров и йогуртов. Методика осуществляется на спектрофотометрическом оборудовании, либо простой полуколичественной визуальной оценкой. Преимуществом разработанной методики определения искусственных красителей по сравнению с методом спектрофотометрического определения с жидкостной экстракцией является значительное повышение чувствительности определения вследствие накопления аналита и исключения мутности аликвоты, а также отсутствие потерь красителя вследствие его перехода в надосадочную жидкость и, затем, в твердую фазу матрицы.

**Ключевые слова:** колориметрический сенсор, твердофазная спектрофотометрия, полиметилметакрилатная матрица, синтетический пищевой краситель, молочный продукт.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2020, vol. 24, no. 1, pp. 48-55

DOI: 10.15826/analitika.2020.24.1.002

## Determination of E102, E110, E124, E131 synthetic dyes in yogurt using the solid-phase spectrophotometry

**A.A. Dudkina<sup>1</sup>, N.V. Saranchina<sup>1</sup>, T.N. Volgina<sup>1</sup>, N.A. Gavrilenko<sup>2</sup>,  
\*M.A. Gavrilenko<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin Ave, Tomsk, 634050, Russian Federation

<sup>2</sup>Tomsk State University, 36 Lenin Ave, Tomsk, 634050, Russian Federation

\*Correspondence address: Mikhail A. Gavrilenko, e-mail: dce@mail.ru

Submitted 23 October 2019, received in revised form – 13 December 2019

Tartrazine E102, Yellow "Sunset" E110, Ponso 4R E124 and the Patented Blue E131 food synthetic dyes solid-phase extraction from yoghurts and biokefirs in a transparent polymethylmethacrylate matrix as a solid extractant was studied. The analytical signal was formed due to the accumulation of the dye in the volume of the polymer matrix without violating the transparency, and this corresponded to the wavelength of the maximum absorption of the corresponding dye. The sorption mechanism was based on the protonization of the carbonyl groups of PMM in the acidic media, and, as a result, the optode surface became positively charged. Therefore, the sorption of the  $R^+$  form of the E131 dye and the azo dye anions occurred by the positively charged PMM surface. The effectiveness of the proposed approach was shown for the identification and determination of the 2 food-grade synthetic dyes content using the visual and spectrophotometric methods. The optimal conditions for the analysis corresponded to pH <3, the duration of dye extraction into the polymer matrix was 20 min, the range of the detected concentrations was 0.2–40.0 mg / kg with the detection limit of 0.05 mg/kg, and an excess of sweeteners and preservatives did not significantly affect the results of the analysis. The results of the determination of the listed dyes were demonstrated in the current work for the case of individual and group presence of dyes in biokefirs and yogurts. The proposed technique is simple in execution and could be carried out using the standard spectrophotometric equipment. The advantage of the developed method for the determination of artificial dyes in comparison with the method of spectrophotometric determination with liquid extraction is a significant increase in the sensitivity of determination due to the accumulation of analyte, the exclusion of turbidity of an aliquot and the absence of dye loss due to its transition into the supernatant, and then into the solid phase of the matrix.

**Keywords:** colorimetric sensor, solid-phase spectrophotometry, polymethylmethacrylate matrix, synthetic food colorant, dairy product

## ВВЕДЕНИЕ

В мировой практике производства молочных продуктов питания широко применяют синтетические красители (СК) вследствие их устойчивости к изменениям температуры и pH среды, стабильности при действии света. При этом выявлен ряд возможных негативных последствий для здоровья человека, к которым приводит их употребление, что привело к разработке и введению в практику контроля качества продуктов перечня красителей и нормативов их содержания. Синтетические красители могут быть использованы индивидуально или в комбинации, но индивидуальная концентрация не может превышать определенный уровень, который для большинства красителей варьируется от 2 до 100 мг/кг [1, 2]. В регламентируемом диапазоне концентраций и ниже его, актуальным является разработка новых и адаптация существующих аналитических методик для пищевых продуктов со сложными матрицами. Для определения синтетических красителей используют различные аналитические методы: спектрофотометрические [3, 4], электрохимические [5, 6] и хроматографические [7–9], включая капиллярный электрофорез [10]. Для молочных продуктов, которые характеризуются эмульсионной жирно-белковой матрицей, должна быть выполнена многоэтапная пробоподготовка. Она включает в себя разделение белковой массы и жидкости, причем красители могут быть распределены между этими фазами, что ведет к потерям красителя и искажению результатов анализа.

Высокоэффективная жидкофазная хроматография с обращенной фазой и ион-парная жидкостная хроматография в настоящее время являются наиболее предпочтительными аналитическими методами, поскольку они обеспечивают чувствительность и избирательность при анализе образцов [11, 12]. Вариантами метода ВЭЖХ определяют до 40 красителей одновременно [13]. В большинстве случаев используют обращенно-фазовый вариант ВЭЖХ, что связано с

возможностью градиентного элюирования для разделения смесей СК. Добавление в подвижную фазу ион-парного реагента позволяет применять ВЭЖХ для определения СК с сильнокислотными группами [14]. Добавление в подвижную фазу мицеллярного реагента неионных ПАВ является сравнительно новым вариантом определения СК [15]. Кроме того, СК в смесях определяют вариантами капиллярного электрофореза и мицеллярной электрокинетической хроматографии, которые основаны на разделении под действием внешнего электрического поля в зависимости от радиуса молекул [16]. Совместно с красителями могут быть определены подсластители и консерванты [17, 18].

СК содержат электроактивные группы, способные к обратимым редокс-процессам. Среди электрохимических методов преобладают дифференциально-импульсная полярография и вольтамперометрия, которыми определяют до 4 красителей в одной пробе [19–21]. Большинство работ связаны с выбором материала электрода и способа модифицирования его поверхности для достижения необходимой селективности и воспроизводимости определения СК [22–24].

Методы молекулярной абсорбционной спектроскопии являются простыми в исполнении для определения СК в напитках с непосредственной регистрацией сигнала поглощения после растворения образцов [25]. В более сложных объектах с гетерофазной или эмульсионной природой, к которым относятся молочные продукты, применяют сорбцию или экстракцию СК красителей в органическую или твердую фазу, в том числе с последующей десорбцией [26, 27]. Определению красителей не мешают многие вещества, но возникает проблема интерпретации результатов при определении смесей СК [28]. При наложении спектров поглощения СК проводят обработку сигнала хемометрическими методами [29, 30]. Наибольшие сложности связаны с использованием

комбинированных рецептур красителей, которые требуют разделения с использованием сорбентов или вариантов экстракции [31]. Для преодоления этих ограничений предложено использование цифрового анализа изображений. Ряд работ посвящен использованию фотокамер, сканеров, смартфонов для формирования цветного изображения сорбентов с последующей цифровой обработкой специальными программами [32–34].

Перспективным методом является твердофазная спектрофотометрия, позволяющая сочетать сорбционное концентрирование и последующее фотометрическое определение непосредственно на поверхности или в объеме сорбента. В практике анализа наиболее удобны сенсоры, основанные на оптических прозрачных полимерных матрицах, которые позволяют визуально наблюдать изменение окраски [35, 36]. Преимуществом таких матриц является комбинирование гидрофобного полимерного каркаса полиметакрилата, полиакриламида или полидивинилбензола, позволяющего удерживать экстрагируемое вещество в твердой фазе, с гидрофильными полимерными цепями полиэтиленгликоля, обеспечивающих равномерное распределение экстрагируемого вещества в объеме полимера с сохранением его прозрачности [37, 38].

В данной работе представлены результаты исследований твердофазной экстракции синтетических пищевых красителей Тартразин E102, Желтый «Солнечный закат» E110, Понсо 4R E124 и Патентованный синий E131 в объеме полиметилметакрилатного оптода для их визуального или спектрофотометрического определения, в том числе при их совместном присутствии в образцах биокефиры и йогурты.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы и реагенты.** Полиметилметакрилатную матрицу (ПММ) получали радикальной полимеризацией мономера метилметакриловой кислоты в виде прозрачной пластины при температуре

60 °С в течение 4 ч. В качестве пластификатора использовали добавку 4 % полиэтиленгликоля ПЭГ 400. Из полученного блока вырезали пластины размером 6.0×8.0 мм, толщиной 0.60±0.04 мм и массой 0.05 г, которые использовали в качестве твердофазного экстрагента [39].

Исходные растворы красителей (рис. 1) с концентрацией 100 мг/л готовили растворением точной навески сухого красителя (не менее 92 %, Dynamic Products Ltd, Индия) в бидистиллированной воде. Рабочий раствор красителей готовили разбавлением исходного раствора бидистиллированной водой в день эксперимента. pH среды создавали 2М HCl и контролировали с помощью pH-метра.

В работе использованы доступные биокефиры и йогурты, приобретенные в г. Томск в 2019 г. Основой образцов является ферментированное молоко с молочнокислыми бактериями, содержание молочных производных, ферментированных заменителей и микроорганизмов составляло максимум 30 % [40].

Методика определения красителей. Использование пищевых синтетических красителей в молочной продукции связано с взаимодействием между их серу- и азотсодержащими группами и белками молочной основы. Для разрушения связей ассоциатов использован один из вариантов жидкостной экстракции *cloud point extraction (CPE)* метод, заключающийся в добавлении к образцу раствора ПАВ в гидрофильном растворителе [41]. Пробоподготовка методом CPE позволяет отделить красители от белковой матрицы и количественно перевести красители в надосадочную жидкость. В противном случае коагуляции белковых матриц приводит к потерям при выделении анализируемых компонентов.

В процессе пробоподготовки 50 мл образца молочного продукта вносили в колбу на 250 мл, затем последовательно добавляли 1 мл 2М HCl и 10 мл 1 % раствора неионогенного ПАВ Triton X-100 (Sigma-Aldrich, CAS 9002-93-1). Колбу встряхивали на мульти-ротаторе Multi Bio RS-24 в течение 20 минут, затем стабилизировали в течение 10 минут. После завершения в колбе формируется расслаивание

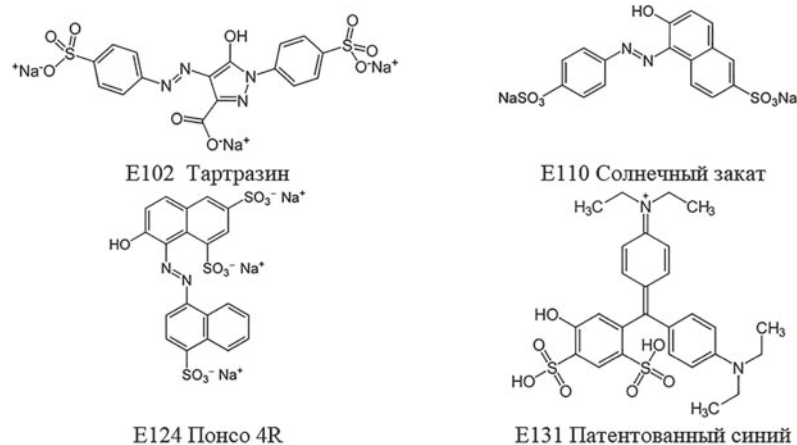


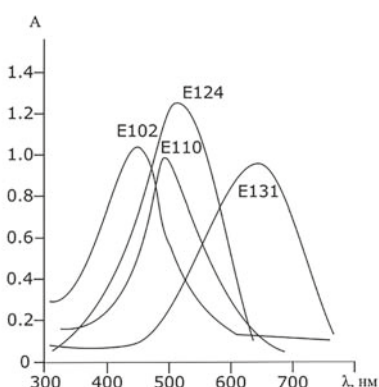
Рис. 1. Структурные формулы красителей E102, E110, E124 и E131.

Fig. 1. Structural formulas of E102, E110, E124 and E131 dyes.

компонентов, причем краситель находится в жидкой фазе с ПАВ. Спектрофотометрия надосадочной жидкости связана с недостаточной воспроизводимостью результатов вследствие мутности раствора и присутствия в нем взвешенных частиц. Пластины ПММ погружали в надосадочную жидкость на 20 минут, затем вынимали, высушивали с помощью фильтрованной бумаги и регистрировали спектры поглощения, измеряя оптическую плотность (А) на спектрофотометре Evolution 201 в максимуме полосы поглощения красителей E102 – 427 нм, E110 – 484 нм, E124 – 502 нм и E131 – 639 нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Максимумы поглощения красителей E102, E110, E124 и E131 в растворе и в полимерной матрице совпадают (рис. 2), что позволяет предположить близость аналитических свойств используемых реагентов в растворе и полимерной матрице и



**Рис. 2.** Спектры поглощения полиметакрилатной матрицы после твердофазной экстракции красителей из раствора 10 мг/кг, 20 мин, pH 2.7.

**Fig. 2.** Absorption spectra of polymethacrylate matrix after the solid phase extraction of dyes from the solution of 10 mg/kg, 20 min, pH 2.7.

использовать известные закономерности протекания соответствующих реакций. На спектрах поглощения ПММ при pH < 3 наблюдаются четко выраженные максимумы в видимой области, соответствующие индивидуальным формам красителей. Изначально бесцветная прозрачная ПММ после экстракции красителей приобретает окраску, соответствующую их цвету или комбинации цветов (рис. 3).

При исследовании влияния pH среды на молочные продукты выявлено, что сдвиг кислотности среды до pH < 3 привел к конгломерации белков с хорошо заметным визуальным переходом красителей в надосадочную жидкость. Низкое pH = 1-3 анализируемого раствора позволяет без ограничений использовать экстракционный потенциал ПММ и получить максимальный аналитический сигнал после ТФЭ (рис. 4).

Сорбционная способность полиметакрилатной матрицы по отношению ко всем исследованным красителям значительно возрастает в кислой среде. При pH среды менее 3 в триарилметановом красителе E131 происходит диссоциация сульфогрупп, что при-

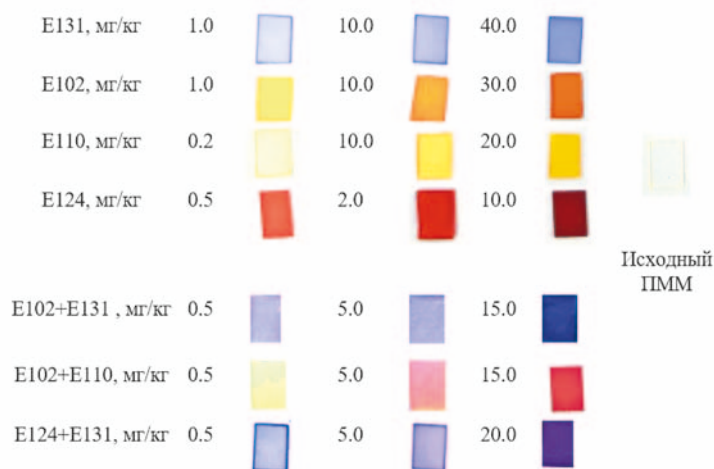
**Таблица 1**

Параметры градуировочных характеристик определения синтетических красителей твердофазно-спектрофотометрическим и визуальным методами ( $n = 3-5$ ,  $P = 0.95$ )

**Table 1**

Parameters of calibration characteristics for determining the synthetic dyes using the solid-phase spectrophotometric and visual methods ( $n = 3-5$ ,  $P = 0.95$ )

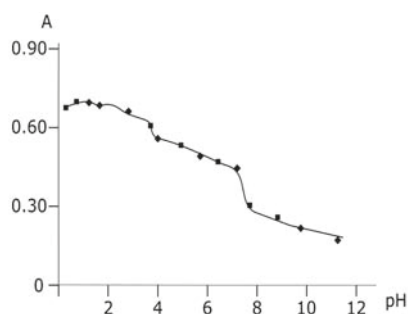
Краситель	Диапазон концентраций, мг/кг		ПО, мг/кг
	Цветовая шкала	Спектрофотометрия	
E102	2 – 25	1 – 30	0.3
E124	2 – 8	0.5 – 30	0.2
E110	1 – 14	0.2 – 40.0	0.05
E131	4 – 30	1.0 – 40.0	0.3



**Рис. 3.** Сканированные образцы полиметакрилатной матрицы при различных концентрациях (С, мг/кг) и комбинациях синтетических красителей: 1 – E131; 2 – E102; 3 – E110; 4 – E124; 5 – E102+E131 (черника); 6 – E102+E110 (гранат); 7 – E124+E131(ежевика).

**Fig. 3.** Scanned polymethacrylate matrix plates at various concentrations (C, mg/kg) and combinations of synthetic dyes: 1–E131; 2–E102; 3 - E110; 4 - E124; 5 - E102 + E131 (blueberries); 6 - E102 + E110 (garnet); 7 - E124 + E131 (blackberry).

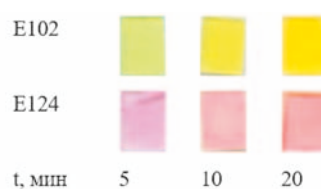




**Рис. 4.** Влияние pH на интенсивность поглощения полиметакрилатной матрицы после твердофазной экстракции красителей из раствора 10 мг/кг, 20 минут.

**Fig. 4.** Effect of pH on the intensity of polymethacrylate matrix absorption after the solid phase extraction of dyes from the solution of 10 mg/kg, 20 min.

водит к образованию смеси монопротонированной формы  $HR^+$  и нейтральной формы  $R^+$ . Азокрасители при этом pH существуют в анионных формах, например, для Понсо 4R повышение pH среды способствует отщеплению протонов от протонированной азогруппы, что приводит к образованию преобладающей формы  $H_3R^-$ . Механизм сорбции основан на том, что в кислых средах карбонильные группы ПММ способны подвергаться протонизации, за счет этого поверхность оптода становится положительно заряженной. Таким образом, происходит сорбция  $R^+$



**Рис. 5.** Сканированные образцы полиметакрилатной матрицы после твердофазной экстракции красителей из модельного раствора  $C = 5$  мг/кг с различным временем контакта.

**Fig. 5.** Scanned polymethacrylate matrix samples after the solid phase extraction of dyes from the  $C = 5$  mg/kg model solution with different contact times.

формы красителя E131 и анионов азокрасителей положительно заряженной поверхностью ПММ.

Кроме pH раствора на интенсивность окраски влияет время экстракции, оптимальное значение которого по экспериментальным данным составляет 20 минут (рис. 5). Эмульгаторы и подсластители, входящие в состав кисломолочных продуктов не обладают собственной окраской и не мешают определению СК. Аналитические характеристики для определения СК твердофазно-спектрофотометрическим методом представлены в табл. 1.

Методика апробирована при определении СК в йогуртах и биокефирах (табл. 2), где их содержание регламентируется требованиями по применению пищевых добавок [1, 2]. Содержание красителей в анализируемых объектах находили

**Таблица 2**

Результаты определения синтетических красителей (мг/кг) в пищевых продуктах твердофазно-спектрофотометрическим (ТФС) и спектрофотометрическим (СФ) методами

**Table 2**

Results of the determination of synthetic dyes (mg/kg) in food products using the solid-phase spectrophotometric (ТФС) and spectrophotometric (СФ) methods

Продукт	Краситель	Введено, мг/кг	ТФС	$s_r, \%$	СФ	$s_r, \%$
Черника йогурт	E131	0	$6.0 \pm 1.0$	6.7	$5.5 \pm 0.6$	4.4
		5.0	$11.0 \pm 1.0$	3.7	$10.4 \pm 0.7$	2.7
	E102	0	$12.0 \pm 2.0$	6.7	$12.0 \pm 1.0$	3.4
		10.0	$22.0 \pm 3.0$	5.5	$22.0 \pm 2.0$	4.2
Черника биокефир	E131	0	$5.0 \pm 1.0$	8.1	$5.4 \pm 0.6$	4.5
		5.0	$10.0 \pm 1.0$	4.0	$10.5 \pm 0.6$	2.3
	E124	0	$18.0 \pm 3.0$	6.7	$17.0 \pm 2.0$	4.7
		10.0	$29.0 \pm 4.0$	5.6	$27.0 \pm 3.0$	3.0
Клубника йогурт	E124	0	$6.0 \pm 1.0$	6.7	$5.2 \pm 1.0$	0.8
		5.0	$11.0 \pm 2.0$	7.3	$11.4 \pm 1.0$	0.4
Персик йогурт	E110	0	$12.0 \pm 2.0$	6.7	$12.0 \pm 1.0$	6.7
		10.0	$21.0 \pm 4.0$	7.7	$22.0 \pm 2.0$	3.7
Клубника биокефир	E124	0	$6.0 \pm 1.0$	6.7	$6.5 \pm 0.6$	3.7
		5.0	$12.0 \pm 2.0$	6.7	$12.0 \pm 0.7$	2.4
Персик биокефир	E110	0	$9.0 \pm 2.0$	9.0	$8.4 \pm 0.7$	3.4
		5.0	$13.0 \pm 2.0$	6.2	$14.0 \pm 1.0$	2.9
Ежевика йогурт	E124	0	$16.0 \pm 3.0$	7.6	$16.0 \pm 2.0$	5.0
		10.0	$26.0 \pm 4.0$	6.2	$26.0 \pm 2.0$	3.1
	E131	0	$24.0 \pm 4.0$	6.7	$25.0 \pm 3.0$	4.8
		10.0	$34.0 \pm 5.0$	5.9	$35.0 \pm 4.0$	3.5

прямой спектрофотометрией пластинок ПММ по градуировочным зависимостям, построенным с использованием стандартных растворов, а также по методу добавок.

Наложение спектров в исследованном диапазоне концентраций наблюдается у красителей E110 и E124. В исследуемых образцах эти красители совместно не присутствуют, поскольку разделение их сигналов невозможно без использования хеометрических подходов. Количественное определение точной добавки исследуемых красителей определено обоими методами. Метод твердофазной спектрофотометрии пластинок ПММ позволяет получить сопоставимые по точности результаты по сравнению со спектрофотометрией надосадочной жидкости при упрощении пробоподготовки. Таким образом, результаты и метрологические характеристики определения красителей E102, E110, E124 и E131 свидетельствуют о том, что предлагаемая твердофазно-спектрофотометрическая методика с использованием ПММ применима для определения СК в молочной продукции.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование ПММ в качестве колориметрического сенсора для определения синтетических красителей E102, E110, E124 и E131, позволяет проводить визуальное полуколичественное определение красителей путем сравнения их окраски с цветометрической шкалой. Применение ПММ в качестве оптода для твердофазной спектрофотометрии позволяет проводить определение в диапазоне 0.2–40.0 мг/кг с пределом обнаружения 0.05 мг/кг. Определению указанных красителей не мешают компоненты пищевой матрицы и наличие взвешенных частиц в объекте анализа.

## ЛИТЕРАТУРА

- European Parliament and Council Directive № 95/2/EC of 20 February 1995. On food additive other than colours and sweeteners // Official Journal. 1995. L 61, 18.3.1995. 63 p.
- Commission Directive 1999/21/EC of 25 March 1999 on dietary foods for special medical purposes // Official Journal. 1999. L 91. 7.4.1999. 29 p.
- Ramazanov G.R., Tikhomirova T.I., Apyari V.V. Adsorption of Sunset Yellow FCF food dye from aqueous solutions and its determination by diffuse reflectance spectroscopy // J. Anal. Chem. 2015. V.70, № 6. P. 685–690.
- Antakli S., Nejem L., Katran S. Simultaneous determination of Tartrazine and Brilliant Blue in foodstuffs by spectrophotometric method // Int. J. Pharm. Pharm. Sci. 2015. V. 7. P. 214–218.
- Medeiros R.A., Lourencao B.C., Rocha-Filho R.C., Fatibello-Filho O. Simultaneous voltammetric determination of synthetic colorants in food using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode // Talanta. V. 97. 2012. P. 291–297.
- Bessegato G.G., Brugnera M.F., Zaroni M.V.B. Electroanalytical sensing of dyes and colorants // Curr. Opin. Electrochem. 2019. V.16. P. 134–142.
- Tang B., Xi C., Zou Y., Wang G., Li X., Zhang L., Chen D., Zhang J. Simultaneous determination of 16 synthetic colorants in hotpot condiment by high performance liquid chromatography // J. Chromatogr. 2014. V. 960. P. 87–91.
- Minioti K.S., Sakellariou C.F., Thomaidis N.S. Determination of 13 synthetic food colorants in water-soluble foods by reversed-phase high-performance liquid chromatography coupled with diode-array detector // Anal. Chim. Acta. 2007. V. 583, № 1. P. 103–110.
- Anargha P., Malika S., Pranav S. Simultaneous densitometric determination of eight food colors and four sweeteners in candies, jellies, beverages and pharmaceuticals by normal-phase high performances thin layers chromatography using a single elution protocol // J. Chromatogr. 2018. V. 1572. P. 152–161.
- Liu F.J., Liu C.T., Li W., Tang A.N. Dispersive solid-phase microextraction and capillary electrophoresis separation of food colorants in beverages using diamino moiety functionalized silica nanoparticles as both extractant and pseudostationary phase // Talanta. 2015. V. 132. P. 366–372.
- Zou T., He P., Yaseen A., Li Z. Determination of seven synthetic dyes in animal feeds and meat by high performance liquid chromatography with diode array and tandem mass detectors // Food Chem. 2013. V. 138. P. 1742–1748.
- Bonan S., Fedrizzi G., Menotta S., Elisabetta C. Simultaneous determination of synthetic dyes in foodstuffs and beverages by high-performance liquid chromatography coupled with diode-array detector // Dyes Pigments. 2013. V. 99. P. 36–40.
- Sha O., Zhu X., Feng Y., Ma W. Aqueous two-phase based on ionic liquid liquid-liquid microextraction for simultaneous determination of five synthetic food colourants in different food samples by high-performance liquid chromatography // Food Chem. 2015. V. 174. P. 380–386.
- Mathiyalagan S., Mandal B.K., Ling Y.C. Determination of synthetic and natural colorants in selected green colored foodstuffs through reverse phase-high performance liquid // Food chem. 2019. V. 278. P. 381–387.
- Fast determination of seven synthetic pigments from wine and soft drinks using magnetic dispersive solid-phase extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry / X.H. Chen [et al.] // J. Chromatogr. 2014. V. 1346. P. 123–128.
- Huang H. Y., Shih Y. C., Chen Y. C. Determining eight colorants in milk beverages by capillary electrophoresis // J. Chromatogr. 2002. V. 959. P. 317–325.
- Del Giovine L., Bocca A. P. Determination of synthetic dyes in ice-cream by capillary electrophoresis // Food Control. 2003. V. 14. P. 131–135.
- Sensitive simultaneous determination of synthetic food colorants in preserved fruit samples by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection / J. Yi [et al.] // Food Anal. Methods. 2018. V. 11. P. 1608–1618.
- Tvorynska S., Josypczuk B., Barek J., Dubenska L. Electrochemical behavior and sensitive methods of the voltammetric determination of food azo dyes Amaranth and Allura Red AC on amalgam electrodes // Food Anal. Methods. 2019. V. 12. P. 409–421.
- Sensors for voltammetric determination of food azo dyes - A critical review / O.I. Lipskikh [et al.] // Electrochim. Acta. 2018. V. 260. P. 974–985.
- Gomez M., Arancibia V., Rojas C., Nagles E. Adsorptive stripping voltammetric determination of Tartrazine and Sunset Yellow in gelatins and soft drink powder in the presence of cetylpyridinium bromide // Int. J. Electrochem. Sci. 2012. V.7. P. 7493–7505.
- Medeiros R.A., Lourencao B.C., Rocha-Filho R.C., Fatibello-Filho O. Flow injection simultaneous determination of synthetic colorants in food using multiple pulse amperometric detection

- with a boron-doped diamond electrode // *Talanta*. 2012. V. 99. P. 883–889.
23. Shetti N.P., Nayak D.S., Malode S.J. Electrochemical behavior of azo food dye at nanoclay modified carbon electrode a nanomolar determination // *Vacuum*. 2018. V. 155. P. 524–530.
24. Jovanovski V., Hocevar S.B., Ogorevc B. Review article: bismuth electrodes in contemporary electroanalysis // *Curr. Opin. Electrochem.* 2017. V. 3. P. 114–122.
25. Amphiphilic copolymer of poly(ethylene glycol)-block-polypyridine; synthesis, physicochemical characterization, and adsorption onto silica nanoparticle / D. Matsukuma [et al.] // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2014. V. 14. № 9. P. 6774–6780.
26. Tikhomirova T.I., Ramazanov G.R., Apyari V.V. A hybrid sorption – Spectrometric method for determination of synthetic anionic dyes in foodstuffs // *Food Chem.* 2017. V. 221. P. 351–355.
27. Gavrilenko N.A., Saranchina N.V., Gavrilenko M.A. Colorimetric sensor based on silver nanoparticle – Embedded polymethacrylate matrix // *Adv. Mat. Res.* 2014. V. 1040. P. 923–927.
28. Ahlstrom L. H., Eskilsson C. S., Bjorklund E. Determination of banned azo dyes in consumer goods. // *Trends Anal. Chem.* 2005. V. 24. P. 49–56.
29. Altinoz S., Toptan S. Determination of tartrazine and ponceau-4R in various food samples by vierordt's method and ratio spectra first-order derivative UV spectrophotometry // *J. Food Compos. Anal.* 2002. V. 15. P. 667–683.
30. Llamas N.E., Garrido M., Di Nezio M.S., Fernández Band B.S. Second order advantage in the determination of amaranth, sunset yellow FCF and tartrazine by UV–vis and multivariate curve resolution-alternating least squares // *Anal. Chim. Acta*. 2009. V. 655. P. 38–42.
31. Коренман Я.И., Суханов П.Т., Губин А.С. Экстракционно-хроматографическое определение пищевых красителей и их полупродуктов в пищевых объектах // *Аналитика и контроль*. 2004. Т.8, № 4. С. 355–360.
32. Ni Y., Wang Y., Kokot S. Simultaneous kinetic spectrophotometric analysis of five synthetic food colorants with the aid of chemometrics // *Talanta*. 2009. V. 78. № 2. P. 432–441.
33. Obón J.M., Castellar M.R., Cascales J.A., Fernández-López J.A. Assessment of the TEAC method for determining the antioxidant capacity of synthetic red food colorants // *Food Res. Int.* 2005. V. 38, № 8–9. P. 843–845.
34. Simultaneous determination of color additives tartrazine and allura red in food products by digital image analysis / M. Vidal [et al.] // *Talanta*. 2018. V. 184. P. 58–64.
35. Colorimetric determination of food colourants using solid phase extraction into polymethacrylate matrix / A.A. Dudkina [et al.] // *Talanta*. 2019. V. 202. P. 186–189.
36. Yamjala K., Nainar M.S., Ramiseti N.R. Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry – A review // *Food Chem.* 2016. V. 192. P. 813–824.
37. Poly(ethylene glycol) functionalization of monolithic poly(divinyl benzene) for improved miniaturized solid phase extraction of protein-rich samples / E. Candish [et al.] // *Anal. Bioanal. Chem.* 2017. V. 409, № 8. P. 2189–2199.
38. A novel ionic liquid-modified organic-polymer monolith as the sorbent for in-tube solid-phase microextraction of acidic food additives / T.-T. Wang [et al.] // *Anal. Bioanal. Chem.* 2014, V. 406. № 20. P. 4955–4963.
39. Мокроусов Г.М., Гавриленко Н.А. Электропроводящие свойства модифицированного ионами металлов полиметилметакрилата // *Журн. Физ. Хим.* 1996. Т. 10, № 1. С. 159–161.
40. ГОСТ Р 31981-2013. Йогурты. Общие технические условия. М.: Стандартинформ. 2014. 14 с.
41. Heidarizadi E., Tabaraki R. Simultaneous spectrophotometric determination of synthetic dyes in food samples after cloud point extraction using multiple response optimizations // *Talanta*. 2016. V. 148. P. 237–246.

## REFERENCES

- European Parliament and Council Directive no 95/2/EC of 20 February 1995. On food additive other than colours and sweeteners. *Official Journal*, 1995, L 61, 18.3.1995. 63 p.
- Commission Directive 1999/21/EC of 25 March 1999 on dietary foods for special medical purposes. *Official Journal*. 1999, L 91, 7.4.1999. 29 p.
- Ramazanov G.R., Tikhomirova T.I., Apyari V.V. Adsorption of Sunset Yellow FCF food dye from aqueous solutions and its determination by diffuse reflectance spectroscopy. *Journal of Analytical Chemistry*, 2015, vol. 70, no. 6, pp. 685–690. doi: 10.1134/S1061934815060131
- Antakli S., Nejem L., Katran S. Simultaneous determination of Tartrazine and Brilliant Blue in foodstuffs by spectrophotometric method. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 2015, vol. 7, pp. 214–218.
- Medeiros R.A., Lourenco B.C., Rocha-Filho R.C., Fatibello-Filho O. Simultaneous voltammetric determination of synthetic colorants in food using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode. *Talanta*, 2012, vol. 97, pp. 291–297. doi: 10.1016/j.talanta.2012.04.033
- Bessegato G.G., Brugnera M.F., Zanoni M.V.B. Electroanalytical sensing of dyes and colorants. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2019, V.16, P.134–142. doi:10.1016/S0021-9673(97)00429-9
- Tang B., Xi C., Zou Y., Wang G., Li X., Zhang L., Chen D., Zhang J. Simultaneous determination of 16 synthetic colorants in hotpot condiment by high performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography*, 2014. vol. 960. pp. 87–91. doi: 10.1016/j.jchromb.2014.04.026
- Miniati K.S., Sakellariou C.F., Thomaidis N.S. Determination of 13 synthetic food colorants in water-soluble foods by reversed-phase high-performance liquid chromatography coupled with diode-array detector. *Analytica Chimica Acta*, 2007, vol. 583, no. 1, pp. 103–110. doi: 10.1016/j.aca.2006.10.002
- Anargha P., Malika S., Pranav S. Simultaneous densitometric determination of eight food colors and four sweeteners in candies, jellies, beverages and pharmaceuticals by normal-phase high performances thin layers chromatography using a single elution protocol. *Journal of Chromatography*, 2018, vol. 1572, pp. 152–161. doi: 10.1016/j.chroma.2018.08.059
- Liu F.J., Liu C.T., Li W., Tang A.N. Dispersive solid-phase microextraction and capillary electrophoresis separation of food colorants in beverages using diamino moiety functionalized silica nanoparticles as both extractant and pseudostationary phase. *Talanta*, 2015, vol. 132, pp. 366–372. doi: 10.1016/j.talanta.2014.09.014
- Zou T., He P., Yassen A., Li Z. Determination of seven synthetic dyes in animal feeds and meat by high performance liquid chromatography with diode array and tandem mass detectors. *Food Chemistry*, 2013, vol. 138, pp. 1742–1748. doi: 10.1016/j.foodchem.2012.11.084
- Bonan S., Fedrizzi G., Menotta S., Elisabetta C. Simultaneous determination of synthetic dyes in foodstuffs and beverages by high-performance liquid chromatography coupled with diode-array detector. *Dyes and Pigments*, 2013, vol. 99, pp. 36–40. doi: 10.1016/j.dyepig.2013.03.029
- Sha O., Zhu X., Feng Y., Ma W. Aqueous two-phase based on ionic liquid liquid–liquid microextraction for simultaneous determination of five synthetic food colourants in different



- food samples by high-performance liquid chromatography. *Food Chemistry*, 2015, vol. 174, pp. 380–386. doi: 10.1016/j.foodchem.2014.11.068
14. Mathiyalagan S., Mandal B.K., Ling Y.C. Determination of synthetic and natural colorants in selected green colored foodstuffs through reverse phase-high performance liquid. *Food Chemistry*, 2019, vol. 278, pp. 381–387. doi: 10.1016/j.foodchem.2018.11.077
  15. Chen X.H., Zhao Y.G., Shen H.Y., Zhou L.X., Pan S.D., Jin M.C. Fast determination of seven synthetic pigments from wine and soft drinks using magnetic dispersive solid-phase extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography*, 2014, vol. 1346, pp. 123–128. doi:10.1016/j.chroma.2014.04.060
  16. Huang H. Y., Shih Y. C., Chen Y. C. Determining eight colorants in milk beverages by capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography*, 2002, vol. 959, pp. 317–325. doi: 10.1016/S0021-9673(02)00441-7
  17. Del Giovine L., Bocca A. P. Determination of synthetic dyes in ice-cream by capillary electrophoresis. *Food Control*, 2003, vol. 14, pp. 131–135. doi: 10.1016/S0956-7135(02)00055-5
  18. Yi J., Zeng L., Wu Q., Yang L., Xie T. Sensitive simultaneous determination of synthetic food colorants in preserved fruit samples by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection. *Food Analytical Methods*, 2018, vol. 11, pp. 1608–1618. doi: 10.1007/s12161-017-1141-6
  19. Tvorynska S., Josypczuk B., Barek J., Dubenska L. Electrochemical behavior and sensitive methods of the voltammetric determination of food azo dyes Amarant and Allura Red AC on amalgam electrodes. *Food Analytical Methods*, 2019, vol. 12, pp. 409–421. doi:10.1007/s12161-018-1372-1
  20. Lipskikh O.I., Korotkova E.I., Khristunova Y.P., Barek J., Kratochvil B. Sensors for voltammetric determination of food azo dyes - A critical review. *Electrochimica Acta*, 2018, vol. 260, pp. 974–985. doi:10.1016/j.electacta.2017.12.027
  21. Gomez M., Arancibia V., Rojas C., Nagles E. Adsorptive stripping voltammetric determination of Tartrazine and Sunset Yellow in gelatins and soft drink powder in the presence of cetylpyridinium bromide. *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, vol. 7, pp. 7493–7505. doi: 10.3390/s17112665
  22. Medeiros R.A., Lourenco B.C., Rocha-Filho R.C., Fatibello-Filho O. Flow injection simultaneous determination of synthetic colorants in food using multiple pulse amperometric detection with a boron-doped diamond electrode. *Talanta*, 2012, vol. 99, pp. 883–889. doi: 10.1016/j.talanta.2012.07.051
  23. Shetti N.P., Nayak D.S., Malode S.J. Electrochemical behavior of azo food dye at nanoclay modified carbon electrode a nanomolar determination. *Vacuum*, 2018, vol. 155, pp. 524–530. doi: 10.1016/j.vacuum.2018.06.050
  24. Jovanovski V., Hocevar S.B., Ogorevc B. Review article: bismuth electrodes in contemporary electroanalysis. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2017, vol. 3, pp. 114–122. doi: 10.1016/j.coelec.2017.07
  25. Matsukuma D., Maejima Y., Ikenaga Y., Sanbai T., Ueno K., Otsuka H. Amphiphilic copolymer of poly(ethylene glycol)-block-polypyridine; synthesis, physicochemical characterization, and adsorption onto silica nanoparticle. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2014, vol. 14, no. 9, pp. 6774–6780. doi:10.1166/jnn.2014.9366
  26. Tikhomirova T.I., Ramazanov G.R., Apyari V.V. A hybrid sorption – Spectrometric method for determination of synthetic anionic dyes in foodstuffs. *Food Chemistry*, 2017, vol. 221, pp. 351–355. doi: 10.1016/j.foodchem.2016.10.042
  27. Gavrilenko N.A., Saranchina N.V., Gavrilenko M.A. Colorimetric sensor based on silver nanoparticle – Embedded polymethacrylate matrix. *Advanced Material Research*, 2014, vol. 1040, pp. 923–927. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.1040.923
  28. Ahlstrom L. H., Eskilsson C. S., Bjorklund E. Determination of banned azo dyes in consumer goods. *Trends in Analytical Chemistry*, 2005, vol. 24, pp. 49–56. doi:10.1016/j.trac.2004.09.004
  29. Altinoz S., Toptan S. Determination of tartrazine and ponceau-4R in various food samples by vierordt's method and ratio spectra first-order derivative UV spectrophotometry. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2002, vol. 15, pp. 667–683. doi: 10.1006/jfca.2002.1072
  30. Llamas N.E., Garrido M., Di Nezio M.S., Fernández Band B.S. Second order advantage in the determination of amaranth, sunset yellow FCF and tartrazine by UV-vis and multivariate curve resolution-alternating least squares. *Analytica Chimica Acta*, 2009, vol. 655, pp. 38–42. doi: 10.1016/j.aca.2009.10.001
  31. Korenman Ja.I., Sukhanov P.T., Gubin A.S. [Extraction-chromatographic determination of food dyes and their semiproducts in food objects]. *Analitika i Kontrol'*, 2004, vol. 8, no. 4, pp. 355–360. (In Russian).
  32. Ni Y., Wang Y., Kokot S. Simultaneous kinetic spectrophotometric analysis of five synthetic food colorants with the aid of chemometrics. *Talanta*, 2009, vol. 78, no. 2, pp. 432–441. doi: 10.1016/j.talanta.2008.11.035
  33. Obón J.M., Castellar M.R., Cascales J.A., Fernández-López J.A. Assessment of the TEAC method for determining the antioxidant capacity of synthetic red food colorants. *Food Research International*, 2005, vol. 38, no. 8–9, pp. 843–845. doi: 10.1016/j.foodres.2005.01.010
  34. Vidal M., Garcia-Arrona R., Bordagaray A., Ostra M., Albizu G. Simultaneous determination of color additives tartrazine and allura red in food products by digital image analysis. *Talanta*, 2018, vol. 184, pp. 58–64. doi: 10.1016/j.talanta.2018.02.111
  35. Dudkina A.A., Volgina T.N., Saranchina N.V., Gavrilenko N.A., Gavrilenko M.A. Colorimetric determination of food colourants using solid phase extraction into polymethacrylate matrix. *Talanta*, 2019, vol. 202, pp. 186–189. doi: 10.1016/j.talanta.2019.04.055
  36. Yamjala K., Nainar M.S., Ramiseti N.R. Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry – A review. *Food Chemistry*, 2016, vol. 192, pp. 813–824. doi: 10.1016/j.foodchem.2015.07.085
  37. Candish E., Khodabandeh A., Gaborieau M., Rodemann T., Shellie R.A., Gooley A.A., Hilder E.F. Poly(ethylene glycol) functionalization of monolithic poly(divinyl benzene) for improved miniaturized solid phase extraction of protein-rich samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2017, vol. 409, no. 8, pp. 2189–2199. doi: 10.1007/s00216-016-0164-y
  38. Wang T.-T., Chen Y.-H., Ma J.-F., Hu M.-J., Li Y., Fang J.-H., Gao H.-Q. A novel ionic liquid-modified organic-polymer monolith as the sorbent for in-tube solid-phase microextraction of acidic food additives. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2014, vol. 406, no. 20, pp. 4955–4963. doi: 10.1007/s00216-014-7923-4
  39. Mokrousov G.M., Gavrilenko N.A. [Electroconductivity of poly(methylmethacrylate) modified with metal ions]. *Russian Journal Physical Chemistry*, 1996, vol. 70, no. 1, pp. 159–161. (In Russian).
  40. GOST R 31981-2013. *logurty. Obshchie tekhnicheskie usloviia* [State Standart 31981-2013. Yoghurts. General specifications]. Moskva, Standartinform [Moscow, Standartinform Publ.], 2014. 14 pp. (In Russian).
  41. Heidarizadi E., Tabaraki R. Simultaneous spectrophotometric determination of synthetic dyes in food samples after cloud point extraction using multiple response optimizations. *Talanta*, 2016, vol. 148, pp. 237–246. doi: 10.1016/j.talanta.2015.10.075